

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-45752  
(P2003-45752A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
H 0 1 G	9/02	D 0 4 H 1/42	X 4 L 0 3 1
D 0 4 H	1/42	D 2 1 H 13/00	4 L 0 4 1
D 0 6 M	11/34	13/14	4 L 0 4 7
	11/38	15/10	4 L 0 5 5
	11/54	D 0 1 F 8/06	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-228516(P2001-228516)	(71) 出願人	000229542 日本バイリーン株式会社 東京都千代田区外神田2丁目14番5号
(22) 出願日	平成13年7月27日 (2001.7.27)	(72) 発明者	木村 文紀 茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日 本バイリーン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 電極と密着させるために高い圧力を印加しても、破断することがなく、イオン透過性に優れ、しかもイオン性溶液の保持性に優れている電気二重層キャパシタ用セパレータを提供すること。

【解決手段】 本発明の電気二重層キャパシタ用セパレータは、繊維径が4  $\mu$ m以下の極細繊維と、繊維径が7  $\mu$ m以上の太繊維とを含む繊維層を備えている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維径が $4\mu\text{m}$ 以下の極細繊維と、繊維径が $7\mu\text{m}$ 以上の太繊維とを含む繊維層を備えていることを特徴とする、電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項2】 極細繊維として、海島型複合繊維の海成分を除去することにより形成した極細繊維を含んでいることを特徴とする、請求項1記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項3】 太繊維として、ヤング率が $50\text{cN/dtex}$ 以上の高弾性太繊維を含んでいることを特徴とする、請求項1又は2に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項4】 太繊維として、融着太繊維を含んでおり、この融着太繊維が融着していることを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項5】 繊維層を構成する繊維が、いずれもフィブリル化していないことを特徴とする、請求項1～請求項4のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項6】 太繊維の平均繊維径が極細繊維の平均繊維径の5倍以上であることを特徴とする、請求項1～請求項5のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項7】 繊維層がポリオレフィン系繊維から実質的に構成されていることを特徴とする、請求項1～請求項6のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項8】 繊維層を構成する繊維に、酸素及び／又は硫黄含有官能基が導入されていることを特徴とする、請求項1～請求項7のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項9】 イオン性溶液が水溶液系の電気二重層キャパシタに対して使用することを特徴とする、請求項1～請求項8のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層キャパシタ用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは比較的大きな容量をもち、しかも長寿命かつ急速充放電が可能であることから、電源の平滑化、ノイズ吸収などの従来の用途以外に、パーソナルコンピュータのメモリーバックアップ電源、二次電池の補助又は代替に用いられてきており、近年においては電気自動車用の二次電池としての用途が期待されている。

【0003】この電気二重層キャパシタはイオン性溶液中に一对の電極が浸漬された構造を有している。この電

気二重層キャパシタに電圧を印加すると、電極と反対符号のイオンが電極の近傍に分布してイオンの層を形成する一方、電極の内部にはイオンと反対符号の電荷が蓄積される。次いで、電極間に負荷をつなぐと、電極内の電荷が放電されると同時に、電極近傍に分布していたイオンは電極近傍から離れて中和状態に戻る。

【0004】このような電気二重層キャパシタにおいて、一对の電極が接触してしまうと、電極近傍においてイオンの層を形成することが困難になるため、通常一对の電極間にセパレータが配置されている。このセパレータは電極と密着していないと、セパレータと電極との間にイオン性溶液の少ない部分が形成されてしまい、イオン透過性が悪くなるため、このような状態をさけるために、セパレータと電極とが密着するように、高い圧力を印加するのが一般的である。

【0005】従来、このセパレータとして、メルトブロー法により得られた不織布にプラズマ処理を施したものが知られている。しかしながら、このセパレータに対して高い圧力を加えると、セパレータが破れてしまったり、イオン透過性が悪くなったり、或いはイオン性溶液の保持性が悪いために、電極にイオン性溶液を吸い取られやすく、キャパシタ寿命が短くなりやすい、という問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような問題点を解決するためになされたものであり、電極と密着させるために高い圧力を印加しても、破断することがなく、イオン透過性に優れ、しかもイオン性溶液の保持性に優れている電気二重層キャパシタ用セパレータを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の電気二重層キャパシタ用セパレータ（以下、単に「セパレータ」という）は、繊維径が $4\mu\text{m}$ 以下の極細繊維と、繊維径が $7\mu\text{m}$ 以上の太繊維とを含む繊維層を備えている。そのため、高い圧力を加えたとしても、太繊維の存在によってセパレータの破断を防止することができ、しかも高い圧力を印加しても、太繊維の存在によってある程度の空隙を確保することができると共に、極細繊維を含んでいることによって、イオン性溶液の保持性に優れているため、イオン透過性に優れ、寿命の長いキャパシタを製造することのできるセパレータである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のセパレータを構成する繊維層は、イオン性溶液の保持性に優れ、キャパシタの寿命を長くできるように、繊維径が $4\mu\text{m}$ 以下の極細繊維を含んでいる。繊維径が細ければ細い程、イオン性溶液の保持性に優れているため、繊維径が $3\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。極細繊維の繊維径の下限は特に限定するものではないが、

0.01  $\mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0009】本発明における「繊維径」は、繊維の横断面形状が円形である場合には、その直径をいい、繊維の横断面形状が非円形である場合には、同じ断面積を有する円の直径を繊維径とみなす。

【0010】なお、極細繊維によって均一な孔径を有する繊維層を形成し、イオン性溶液の分布が均一であるように、各極細繊維相互の繊維径がほぼ同じであるのが好ましい。つまり、極細繊維の繊維径分布の標準偏差値 ( $\sigma$ ) を、極細繊維の平均繊維径 ( $d$ ) で除した値 ( $= \sigma/d$ ) が0.2以下 (好ましくは0.18以下) であるのが好ましい。なお、各極細繊維相互の繊維径が全く同じである場合には標準偏差値 ( $\sigma$ ) が0になるため、前記値 ( $\sigma/d$ ) の下限値は0である。

【0011】この「極細繊維の平均繊維径 ( $d$ )」は、セバレータの繊維層の電子顕微鏡写真を撮影し、この電子顕微鏡写真における100本以上 ( $n$ 本) の極細繊維の繊維径を計測し、その計測した繊維径を平均した値をいう。また、極細繊維の「標準偏差値 ( $\sigma$ )」は、計測した繊維径 ( $x$ ) を用いて、次の式から算出した値をいう。

$$\text{標準偏差} = \{ (n \sum x^2 - (\sum x)^2) / n(n-1) \}^{1/2}$$

ここで  $n$  は測定した極細繊維の本数を意味し、 $x$  はそれぞれの極細繊維の繊維径を意味する。

【0012】なお、繊維径が4  $\mu\text{m}$ 以下の極細繊維が、繊維径分布の観点で2種類以上の群からなる場合には、各々の極細繊維群について、上記関係が成立するのが好ましい。

【0013】また、均一な孔径を有する繊維層を形成できるように、各極細繊維は、その繊維軸方向において、直径が実質的に変化しない (すなわち、実質的に同じ直径を有している) のが好ましい。

【0014】このような各極細繊維相互の繊維径がほぼ同じである極細繊維、又は繊維軸方向において、直径が実質的に変化しない極細繊維は、例えば、紡糸口金部で海成分中に口金規制して島成分を押し出して複合する複合紡糸法で得た海島型複合繊維の海成分を除去することにより得ることができる。

【0015】なお、一般的に混合紡糸法といわれる、島成分を構成する樹脂と海成分を構成する樹脂とを混合した後、紡糸する方法によって得た海島型複合繊維の海成分を除去する方法によっては、各極細繊維相互の繊維径がほぼ同じである極細繊維、又は繊維軸方向において、直径が実質的に変化しない極細繊維を得ることは困難であるが、本発明において使用することができる。

【0016】また、メルトブロー法によっても、各極細繊維相互の繊維径がほぼ同じである極細繊維、又は繊維軸方向において、直径が実質的に変化しない極細繊維を得ることは困難であるが、本発明において使用すること

ができる。

【0017】更に、機械的作用 (例えば、水流などの流体流、カレンダーなど) によって分割可能な分割性繊維に対して、機械的作用を作用させることにより発生させた極細繊維は、分割性繊維が完全に分割されるのであれば、各極細繊維相互の繊維径がほぼ同じである極細繊維、又は繊維軸方向において、直径が実質的に変化しない極細繊維を得ることができる。しかしながら、現実には分割性繊維が完全に分割されることは稀で、分割性繊維の一部が分割された状態にあるのが一般的であるため、現実には各極細繊維相互の繊維径がほぼ同じである極細繊維、又は繊維軸方向において直径が実質的に変化しない極細繊維を得ることは困難である。なお、この分割性繊維から発生させた極細繊維であっても、本発明において使用することができる。

【0018】本発明の極細繊維は前述のような極細繊維を1種類以上含んでいれば良く、1種類である必要はない。例えば、複合紡糸法により得られた海島型複合繊維から形成した極細繊維と、混合紡糸法により得られた海島型複合繊維から形成した極細繊維、及び/又は分割性繊維に機械的作用を作用させて発生させた極細繊維を含んでいることができる。

【0019】この極細繊維は有機系成分及び/又は無機系成分から構成していることができるが、キャパシタを軽量化することのできる有機系成分から構成されているのが好ましい。より具体的には、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂など1種類以上の樹脂から構成されていることができる。特に、イオン性溶液によって侵されることがないように、ポリオレフィン系樹脂から構成されているのが好ましい。例えば、ポリエチレン系樹脂 (例えば、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン共重合体など)、ポリプロピレン系樹脂 (例えば、ポリプロピレン、プロピレン共重合体など)、ポリメチルペンテン系樹脂 (例えば、ポリメチルペンテン、メチルペンテン共重合体など) から構成されていることができ、ポリプロピレン系樹脂やポリエチレン系樹脂からなるのが好ましい。

【0020】なお、極細繊維が融着に関与できる樹脂成分 (以下、「融着成分」ということがある) を含み、この融着成分により融着していると、極細繊維を確実に固定することができ、極細繊維が脱落したり、毛羽立つことがないため好適な実施態様である。

【0021】この極細繊維を融着させる場合、極細繊維は融着成分のみから構成することもできるし、融着成分とこの融着成分の融点よりも高い融点を有する成分 (以下、「非融着成分」ということがある) の2種類以上の成分から構成することもできる。後者のように極細繊維が融着成分と非融着成分を含む2種類以上の成分から構成されていると、融着成分を融着させても繊維形態を維

持して、イオン性溶液の保持性に優れているため好適である。

【0022】極細繊維が融着成分と非融着成分とから構成されている場合、融着できるように、融着成分が極細繊維表面の一部又は全部を占めているのが好ましい。より具体的には、極細繊維の横断面形状が、例えば、芯鞘型、偏芯型、海島型であるのが好ましい。なお、非融着成分は繊維形状を維持できるように、融着成分の融点よりも $10^{\circ}\text{C}$ 以上高い融点を有するのが好ましく、 $20^{\circ}\text{C}$ 以上高い融点を有するのがより好ましい。

【0023】この融着成分と非融着成分とを含む極細繊維は、常法の複合紡糸法により海島型複合繊維を紡糸する際に、島成分を押し出す口金として、前述のような横断面形状（例えば、芯鞘型、偏芯型、海島型）を形成できるものを使用して海島型複合繊維を紡糸し、海成分を除去するか、常法の複合紡糸法により海島型複合繊維を紡糸する際に、融着成分と非融着成分とを混合した樹脂を島成分を押し出す口金に供給して海島型複合繊維を紡糸し、海成分を除去することにより得ることができる。

【0024】本発明における「融点」は示差走査熱量計を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、室温から昇温して得られる融解吸熱曲線の極大値を与える温度をいう。なお、極大値が2つ以上ある場合には、最も高温の極大値を融点とする。

【0025】なお、極細繊維は均一分散しやすいように、自由度の高い短繊維（繊維長が $30\text{mm}$ 以下）であるのが好ましいが、極細繊維、海島型複合繊維、或いは分割性繊維を裁断する際に、極細繊維同士又は極細繊維形成樹脂成分（例えば、海島型複合繊維の島成分）同士が圧着してしまうと、フィブリル化した繊維と同様の状態となり、イオン透過性が悪くなる傾向があるため、裁断する際に極細繊維同士又は極細繊維形成樹脂成分同士が圧着しにくい極細繊維、海島型複合繊維、或いは分割性繊維を使用するのが好ましい。

【0026】このような圧着しにくい極細繊維、海島型複合繊維、或いは分割性繊維としては、例えば、極細繊維、海島型複合繊維、或いは分割性繊維がポリメチルペンテンを含んでいたり、融点が $166^{\circ}\text{C}$ 以上（好ましくは $168^{\circ}\text{C}$ 以上）のポリプロピレンを含む極細繊維、海島型複合繊維、或いは分割性繊維であるのが好ましい。

【0027】また、繊維層の地合いが均一となり、イオン性溶液の分布が均一であるように、極細繊維の横断面形状が円形であるのが好ましい。

【0028】このような極細繊維は、イオン性溶液の保持性に優れているように、セパレータの繊維層中、 $5\text{mass}\%$ 以上含まれているのが好ましく、 $10\text{mass}\%$ 以上含まれているのがより好ましく、 $20\text{mass}\%$ 以上含まれているのが更に好ましい。他方、後述のような太繊維との関係から、 $40\text{mass}\%$ 以下であるのが好ましく、 $35\text{mass}\%$ 以下であるのがより好まし

く、 $30\text{mass}\%$ 以下であるのが更に好ましい。

【0029】本発明のセパレータは前述のような極細繊維に加えて、繊維径が $7\mu\text{m}$ 以上の太繊維を含んでいるため、この太繊維によってセパレータの破断を防止することができ、しかもこの太繊維が圧力に対して抗することによって空隙を確保し、前述のような極細繊維の作用と相俟って、イオン透過性及びイオン性溶液の保持性に優れている。

【0030】この太繊維の繊維径は太いが、前記効果に優れているため、繊維径が $8\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $9\mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましく、 $12\mu\text{m}$ 以上であるのが更に好ましい。なお、太繊維の繊維径があまりにも大きいと、セパレータの厚さが厚くなり、このことによってイオン透過性が悪くなる傾向があるため、 $35\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

【0031】なお、太繊維の平均繊維径が極細繊維の平均繊維径の5倍以上であると、太繊維によって空隙を確保し、この空隙に極細繊維が存在しやすくなる。つまり、太繊維からなる骨格間に極細繊維が存在しているような状態となり、圧力が加わったとしても、破断しにくく、イオンの透過する空隙を確保でき、しかもイオン性溶液を保持することができるため好適である。より好ましくは、太繊維の平均繊維径が極細繊維の平均繊維径の5.5倍以上である。

【0032】なお、太繊維の平均繊維径は極細繊維の平均繊維径と同様にして得られる値である。つまり、セパレータの繊維層の電子顕微鏡写真を撮影し、この電子顕微鏡写真における100本以上（ $n$ 本）の太繊維の繊維径を計測し、その計測した繊維径を平均した値をいう。

【0033】このような太繊維として、ヤング率が $50\text{cn/dtex}$ 以上の高弾性太繊維を含んでいるのが好ましい。このようなヤング率を有する高弾性太繊維を含んでいることによって、圧力によって破断しにくく、しかも圧力に対して抗し、空隙を確保しやすくなるためである。なお、ヤング率が高ければ高い程、このような効果に優れているため、 $65\text{cn/dtex}$ 以上であるのが好ましく、 $80\text{cn/dtex}$ 以上であるのがより好ましい。

【0034】この「ヤング率」はJIS L 1015:1999、8.11項に規定されている方法により測定した初期引張抵抗度から算出した見掛ヤング率の値をいう。なお、初期引張抵抗度は定速緊張形試験機によって測定した値をいう。

【0035】この高弾性太繊維の繊維径は $7\mu\text{m}$ 以上である限り特に限定されるものではないが、破断しにくく、しかも空隙を確保できるように、 $10\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、セパレータの厚さが厚くなりすぎてイオン透過性を損わないように、 $35\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。高弾性太繊維のより好ましい繊維径は13～

30 $\mu$ mであり、更に好ましい繊維径は13~25 $\mu$ mである。

【0036】この高弾性太繊維はセパレータの破断を防ぎ、空隙を確保する性能に優れているが、この性能を最大限に発揮できるように、高弾性太繊維の平均繊維径が極細繊維の平均繊維径の6倍以上であるのが好ましく、6.5倍以上であるのがより好ましい。

【0037】また、高弾性太繊維の平均繊維長が極細繊維の平均繊維長の2.5倍以上であるのが好ましい。このような関係を満たすことによって、高弾性太繊維からなる骨格間に極細繊維が存在している状態となりやすい。より好ましくは、高弾性太繊維の平均繊維長が極細繊維の平均繊維長の3倍以上であり、更に好ましくは4倍以上であり、最も好ましくは5倍以上である。

【0038】なお、本発明における「繊維長」は、JIS L 1015 (化学繊維ステープル試験法) B法 (補正ステープルダイグラム法) により得られる長さをいい、「平均繊維長」は無作為に選んだ100本の繊維の繊維長の平均値をいう。

【0039】この高弾性太繊維は有機系成分及び/又は無機系成分から構成していることができるが、キャパシタを軽量化することのできる有機系成分から構成されているのが好ましい。より具体的には、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂など1種類以上の樹脂成分から構成されていることができる。特に、イオン性溶液によって侵されることがないように、ポリオレフィン系樹脂から構成されているのが好ましい。例えば、ポリエチレン系樹脂 (例えば、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン共重合体など)、ポリプロピレン系樹脂 (例えば、ポリプロピレン、プロピレン共重合体など)、ポリメチルペンテン系樹脂 (例えば、ポリメチルペンテン、メチルペンテン共重合体など) から構成することができる。これらの中でも、超高分子量ポリエチレンやポリプロピレンからなるのが好ましい。

【0040】なお、本発明の高弾性太繊維は前記のような樹脂成分単独から構成されていても良いし、2種類以上の樹脂成分が混合又は複合されていても良い。2種類以上の樹脂成分からなる高弾性太繊維の横断面形状としては、例えば、芯鞘型、偏芯型、海島型であることができる。このように2種類以上の樹脂成分から構成されていると、繊維表面を構成する樹脂成分によって融着することができる。

【0041】このような高弾性太繊維は、前述のような効果を発揮しやすいように、セパレータを構成する繊維層中、15mass%以上含まれているのが好ましく、20mass%以上含まれているのがより好ましく、30mass%以上含まれているのが更に好ましい。他方、前述のような極細繊維との関係から、95mass

%以下であるのが好ましく、90mass%以下であるのがより好ましく、80mass%以下であるのが更に好ましい。

【0042】なお、この高弾性太繊維の繊維径が10 $\mu$ m以上である場合には、高弾性太繊維の質量比率が前述のような極細繊維の質量比率の1~2.5倍であるのが好ましい。このような質量比率であると、高弾性太繊維からなる骨格間に極細繊維が存在した状態となりやすいためである。

【0043】また、前述のような高弾性太繊維に加えて、或いは替えて、融着太繊維を含んでおり、この融着太繊維が融着しているのが好ましい。このような融着太繊維を含んでいることによって、セパレータの破断防止、イオン透過性の確保、及びイオン性溶液の保持性の向上という効果に加えて、セパレータの機械的強度を向上させることができるため、キャパシタの製造上、好適である。

【0044】この融着太繊維の融着成分は融着太繊維以外の繊維 (例えば、極細繊維、高弾性太繊維など) に悪影響を及ぼさない融点を有するのが好ましい。例えば、融着太繊維以外の繊維として、ポリプロピレン系樹脂単独からなる極細繊維と、ポリプロピレン系樹脂単独からなる高弾性太繊維とを含んでいる場合には、融着太繊維の融着成分として、ポリエチレン系樹脂 (例えば、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン共重合体など)、或いはプロピレン共重合体 (例えば、エチレン-ブテン-プロピレン共重合体、エチレン-ブタジエン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体など) を含んでいるのが好ましく、融着太繊維以外の繊維として、ポリプロピレン系樹脂単独からなる極細繊維と、超高分子量ポリエチレン単独からなる高弾性繊維とを含んでいる場合には、融着太繊維の融着成分として、ポリエチレン (例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなど) 又はエチレン共重合体を含んでいるのが好ましい。

【0045】この融着太繊維は融着成分のみから構成されていても良いし、融着成分に加えて融着成分よりも融点の高い非融着成分を含んでいても良い。後者のように融着成分と非融着成分とから構成されていると、セパレータの機械的強度をより向上させることができる。この場合の融着太繊維の横断面形状としては、例えば、芯鞘型、偏芯型、海島型であることができる。また、非融着成分は融着成分の融点よりも10℃以上高い樹脂からなるのが好ましく、20℃以上高い樹脂からなるのがより好ましい。

【0046】このような融着太繊維はセパレータの機械的強度を向上させることができるように、セパレータを構成する繊維層中、10mass%以上含まれているの

が好ましく、20mass%以上含まれているのがより好ましく、30mass%以上含まれているのが更に好ましい。他方、前述のような極細繊維又は高弾性太繊維との関係から、95mass%以下であるのが好ましく、90mass%以下であるのがより好ましく、80mass%以下であるのが更に好ましい。

【0047】本発明のセパレータを構成する繊維層は、上述のような極細繊維及び太繊維のみから構成されている必要はなく、繊維径が4 $\mu$ mを越え、繊維径が7 $\mu$ m未満の中間繊維を含んでいても良いし、繊維を撚り合わせた糸を含んでいても良い。

【0048】本発明のセパレータの繊維層を構成する繊維（例えば、極細繊維、高弾性太繊維、融着太繊維、中間繊維など）は、いずれもフィブリル化していないのが好ましい。このようにフィブリル化していない繊維のみから構成されていると、地合いが均一で、セパレータ全体でバランス良くイオン性溶液を保持することができるため、イオン透過性に優れ、イオン透過の均一性にも優れている。なお、「フィブリル化していない繊維」とは、パルプのように、微細な繊維が凝集した状態にない繊維を意味する。

【0049】本発明のセパレータの繊維層を構成する繊維（例えば、極細繊維、高弾性太繊維、融着太繊維、中間繊維など）は、前述のように、有機系成分及び／又は無機系成分から構成していることができるが、キャパシタを軽量化することができるように、いずれの繊維も有機系成分から構成されているのが好ましい。より具体的には、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂など1種類以上から構成されていることができる。特に、イオン性溶液によって侵されないように、いずれの繊維も実質的にポリオレフィン系樹脂から構成されているポリオレフィン系繊維であるのが好ましい。この「実質的にポリオレフィン系樹脂から構成されているポリオレフィン系繊維」とは、イオン性溶液によって大きく影響を受ける部分は繊維表面であるため、繊維表面（繊維両端部を除く）がポリオレフィン系樹脂から構成されている繊維をいう。例えば、ポリアミド樹脂とポリオレフィン系樹脂とからなり、ポリオレフィン系樹脂のみが繊維表面（繊維両端部を除く）を占めている繊維は実質的にポリオレフィン系繊維である。

【0050】本発明のセパレータの繊維層を構成する繊維（例えば、極細繊維、太繊維、中間繊維など）の繊維表面を構成する樹脂がいずれも同系統の樹脂からなると、繊維同士の融着力が強く、破断しにくいため好適である。特に、繊維表面がいずれもポリプロピレン系樹脂からなるのが好ましい。また、セパレータの繊維層を構成する繊維（例えば、極細繊維、太繊維、中間繊維など）の融着成分がいずれも同系統の樹脂からなる場合も、繊維同士の融着力が強く、破断しにくいため好適である。特に、繊維の融着成分がいずれもポリエチレン系

樹脂からなるのが好ましい。

【0051】本発明のセパレータの繊維層を構成する繊維（例えば、極細繊維、高弾性太繊維、融着太繊維、中間繊維など）は未延伸状態にあることもできるが、機械的強度に優れているように、延伸状態にあるのが好ましい。

【0052】また、本発明のセパレータの繊維層を構成する繊維（例えば、極細繊維、高弾性太繊維、融着太繊維、中間繊維など）の繊維長は、特に限定されるものではないが、繊維長が短いほど繊維の自由度が高く、均一に分散することができるため、繊維長は0.5～30mmであるのが好ましい。より好ましくは1～20mmに切断された繊維である。なお、実質的に連続したフィラメント繊維を含んでいることによって、機械的強度を向上させることができるため、フィラメント繊維を含んでいるのが好適な場合もある。

【0053】更に、本発明のセパレータの繊維層を構成する繊維（例えば、極細繊維、太繊維、中間繊維など）に、酸素及び／又は硫黄含有官能基が導入されていると、イオン性溶液との馴染みが良く、この繊維層によってイオン性溶液を高度に保持することができるため、好適な実施態様である。

【0054】この酸素及び／又は硫黄含有官能基としては、例えば、スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホフルオリド基、カルボキシル基、カルボニル基、水酸基などを挙げることができる。これらの中でも、スルホフルオリド基が特に有効であることが実験的に確認されている。

【0055】本発明のセパレータを構成する繊維層は、実質的に繊維の融着のみによって固定されているのが好ましい。このように繊維の融着のみによって固定されていることによって、地合いが優れていることができるため、イオン性溶液が均一に分布することができ、イオン透過性に優れている。例えば、融着以外に絡合していることによって繊維が固定されていると、繊維を絡合させるための作用（例えば、水流などの流体流など）によって、繊維の分散が乱されて、イオン性溶液が均一に分布できない結果として、イオン透過性が悪くなる傾向があるが、融着のみによって固定されていれば、繊維の分散が乱れないため、イオン透過性に優れている。

【0056】なお、繊維層を形成する際に繊維が絡むことがある。例えば、カード機により繊維ウエブを形成したり、湿式法により繊維ウエブを形成した場合でも、繊維ウエブはある程度その形態を保つことができる。このことは、多かれ少なかれ繊維同士が絡合した状態にあることを示している。しかしながら、この程度の絡合は、前述の流体流絡合のように、繊維の分散を乱す絡合ではないため、本明細書においては、実質的に絡合していないものとみなす。このように、「実質的に繊維の融着のみ」とは、繊維ウエブを形成した後における繊維同士の

固定が融着のみによってなされている状態をいう。この状態は別の見方をすれば、繊維層を構成する繊維（例えば、極細繊維、高弾性太繊維、融着太繊維、中間繊維など）が、実質的に二次元的に配置した状態にある。

【0057】本発明のセパレータの繊維層は上述のような、極細繊維、太繊維、場合により中間繊維を含んでいるが、その状態は特に限定するものではない。つまり、これら繊維が混在していることもできるし、各繊維が独立して層状に存在していることもできる。これらの中でも、これら繊維が混在していると、極細繊維が均一に分散していることによって、均一にイオン性溶液を保持でき、イオン透過性により優れているため好適である。

【0058】本発明のセパレータは上述のような繊維層を含むものであるが、この繊維層は、例えば、不織布構造、織物構造、編物構造などの構造であることができる。これらの中でも、微細な空隙を形成することができ、イオン性溶液の保持性に優れている不織布構造であるのが好ましい。

【0059】また、本発明のセパレータは上述のような繊維層のみから構成されていても良いし、上述のような繊維層に加えて別の層を備えていても良い。例えば、微孔膜層などを備えていても良い。これらの中でも、セパレータが繊維層のみから構成されていると、セパレータ全体に、均一にイオン性溶液を保持することができ、イオン透過性に優れているため好適な態様である。

【0060】このように、セパレータが繊維層のみから構成されている場合の、繊維が均一に分散していることを示す指標として、「地合指数」を挙げることができる。この地合指数の値が0.15以下であると、繊維が均一に分散しており、イオン性溶液を均一に保持できる。より好ましい地合指数は0.10以下である。

【0061】この「地合指数」は特開2001-50902号に記載されている方法により得られる値をいう。つまり、次のようにして得られる値をいう。

(1) 光源から被測定物（セパレータ）に対して光を照射し、照射された光のうち、被測定物の所定領域において反射された反射光を受光素子によって受光して、輝度情報を取得する。

(2) 被測定物の所定領域を画像サイズ3mm角、6mm角、12mm角、24mm角に等分割して、4つの分割パターンを取得する。

(3) 得られた各分割パターン毎に等分割された各区画の輝度値を、輝度情報に基づいて算出する。

(4) 各区画の輝度値に基づいて、各分割パターン毎の輝度平均(X)を算出する。

(5) 各分割パターン毎の標準偏差( $\sigma$ )を求める。

(6) 各分割パターン毎の変動係数(CV)を次の式により算出する。

$$\text{変動係数 (CV)} = (\sigma / X) \times 100$$

ここで、 $\sigma$ は各分割パターン毎の標準偏差を示し、Xは

各分割パターン毎の輝度平均を示す。

(7) 各画像サイズの対数をX座標、当該画像サイズに対応する変動係数をY座標とした結果得られる座標群を、最小二乗法により一次直線に回帰させ、その傾きを算出し、この傾きの絶対値を地合指数とする。

【0062】また、セパレータが繊維層のみから構成されている場合の、繊維が均一に分散していることを示す別の指標として、「最大孔径」を挙げることができる。この最大孔径が40 $\mu$ m以下であると、繊維が均一に分散しており、均一にイオン性溶液を保持することができるため、イオン透過性に優れている。この最大孔径が小さい程、繊維の分散性が均一であることを意味するため、35 $\mu$ m以下であるのがより好ましく、30 $\mu$ m以下であるのが更に好ましい。この「最大孔径」は、ポロメータ（コールター社製）を用いてバブルポイント法により測定される値をいう。

【0063】更に、セパレータが繊維層のみから構成されている場合の、繊維が均一に分散していることを示す更に別の指標として、「(最大孔径/平均流量孔径)比」を挙げることができる。この(最大孔径/平均流量孔径)比(=最大孔径/平均流量孔径)が2以下、(より好ましくは1.9以下)であると、繊維層の孔径分布が狭く、イオン性溶液が均一に分散できる結果として、イオン透過性に優れたキャパシタを製造することができる。なお、理想的には最大孔径と平均流量孔径が同じ、つまり、(最大孔径/平均流量孔径)比が1である。この「平均流量孔径」は、ASTM-F316に規定されている方法により得られる値をいい、例えば、ポロメータ(Porometer、コールター(Coulter)社製)を用いてミーンフローポイント法により測定される値をいう。

【0064】本発明のセパレータが繊維層のみからなる場合、セパレータの空隙率はイオン性溶液の保持性及びイオン透過性に優れるように、45~65%であるのが好ましく、50~60%であるのがより好ましい。

【0065】この「空隙率(P)」は次の式により得られる値をいう。

$$\text{空隙率 (P)} = \{1 - W / (T \times d)\} \times 100$$

ここで、Wは面密度(g/m<sup>2</sup>)を意味し、Tはセパレータの厚さ( $\mu$ m)を意味し、dはセパレータ(繊維層)の繊維を構成する樹脂の密度(g/cm<sup>3</sup>)を意味する。なお、「面密度」はJIS P 8124(紙及び板紙一坪量測定法)に規定されている方法に基づいて得られる坪量を意味する。また、繊維層の繊維を構成する樹脂が2種類以上存在している場合には、樹脂の密度は各樹脂の質量平均をいう。例えば、密度 $d_1$ の樹脂Aがa(mass%)と、密度 $d_2$ の樹脂Bがb(mass%)存在している場合、樹脂の密度は次の式により得られる値をいう。

$$d = d_1 \times a / 100 + d_2 \times b / 100$$

【0066】更に、本発明のセパレータが繊維層のみからなる場合、セパレータの少なくとも一方向における引張り強さが $20\text{ N}/5\text{ cm}$ 幅以上であれば、セパレータが破断することなく極板群を形成することができ、歩留まり良くキャパシタを製造することができる。より好ましい引張り強さは $30\text{ N}/5\text{ cm}$ 幅以上であり、 $40\text{ N}/5\text{ cm}$ 幅以上であるのが更に好ましい。なお、キャパシタを製造する際には、主としてセパレータの長手方向に張力が作用するため、前記引張り強さはセパレータの長手方向に関してであるのが好ましい。この「引張り強さ」は、ある方向と直交する方向に長さ $5\text{ cm}$ で、ある方向に長さ $20\text{ cm}$ に裁断した、長方形のセパレータを、引張り強さ試験機（オリエンテック製、テンシロン UTM-III-100）のチャック間（チャック間距離： $10\text{ cm}$ ）に固定し、引張り速度 $300\text{ mm}/\text{min}$ でセパレータを引張り、セパレータを破断するために要する力をいう。

【0067】本発明のセパレータの厚さは特に限定するものではないが、セパレータの厚さが薄ければ薄い程、イオン透過性に優れているため、 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。他方、セパレータの厚さが薄すぎると、セパレータ本来の作用である電気絶縁性能が悪くなる場合があるため、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのが更に好ましい。

【0068】この「厚さ」は、JIS B 7502：1994に規定されている外側マイクロメーター（ $0\sim 25\text{ mm}$ ）を用いて、JIS C 2111 5.1（1）の測定法により測定した、無作為に選んだ10点の平均値をいう。

【0069】本発明のセパレータの面密度は特に限定されるものではないが、面密度が大きくなればなる程、厚さが厚くなる傾向があり、面密度が小さくなればなる程、厚さが薄くなる傾向があるため、前述のような厚さであることが容易であるように、 $10\sim 300\text{ g}/\text{m}^2$ であるのが好ましく、 $20\sim 200\text{ g}/\text{m}^2$ であるのがより好ましく、 $30\sim 100\text{ g}/\text{m}^2$ であるのが更に好ましい。

【0070】本発明のセパレータは、ニードル式耐貫通力が $500\text{ gf}$ 以上であるのが好ましい。つまり、キャパシタを構成する電極としては、電荷量を多くできるように、比表面積の大きい活性炭微粒子を用いるのが一般的であるが、このような電極をセパレータと密着させるために、高い圧力を印加すると、活性炭が微粒子であるが故にセパレータを貫通してしまい、電気絶縁性が損われる場合があるため、前記のようなニードル式耐貫通力が $500\text{ gf}$ 以上であるのが好ましい。より好ましいニードル式耐貫通力は $600\text{ gf}$ 以上であり、更に好ましいニードル式耐貫通力は $700\text{ gf}$ 以上である。

【0071】このニードル式耐貫通力は次のようにして得られる値をいう。円筒状貫通孔（内径： $11\text{ mm}$ ）を有する支持台の円筒状貫通孔を覆うようにセパレータを1枚載置し、更にセパレータ上に、円筒状貫通孔（内径： $11\text{ mm}$ ）を有する固定材を、固定材の中心が前記支持台の円筒状貫通孔の中心と一致するように載置して、セパレータを固定する。次いで、このセパレータに対して、ハンディー圧縮試験機（カトーテック製、KES-G5）に取り付けられたニードル（先端部における曲率半径： $0.5\text{ mm}$ 、直径： $1\text{ mm}$ 、治具からの突出長さ： $2\text{ cm}$ ）を、 $0.01\text{ cm}/\text{s}$ の速度で垂直に突き刺し、ニードルが突き抜けるのに要する力を測定し、この力をニードル式耐貫通力とする。

【0072】本発明のセパレータは前述のように、電極と密着させるために高い圧力を印加しても、破断することがなく、イオン透過性に優れており、しかもイオン性溶液の保持性に優れているため、各種電気二重層キャパシタに対して適用することができるものである。例えば、イオン性溶液が水溶液系の電気二重層キャパシタ、イオン性溶媒が有機系の電気二重層キャパシタに使用することができ、特に、イオン性溶液が硫酸水溶液の電気二重層キャパシタのセパレータとして好適に使用できる。

【0073】本発明のセパレータは、例えば、次のようにして製造することができる。まず、セパレータの繊維層を形成するために、前述のような極細繊維及び／又は分割性繊維と太繊維（好ましくは高弾性太繊維及び／又は融着太繊維）、場合によって中間繊維を用意する。そして、これら繊維を使用して、常法により不織布構造、織物構造、或いは編物構造を有する繊維層を形成する。

【0074】好適である不織布構造を有する繊維層の場合、用意した繊維を用いて繊維ウエブを形成する。この繊維ウエブの形成方法は特に限定するものではないが、例えば、乾式法（例えば、カード法、エアレイ法など）や湿式法により形成することができる。これらの中でも、繊維がより均一に分散して、繊維層全体で均一にイオン性溶液を保持できる不織布構造を形成しやすいように、湿式法により形成するのが好ましい。この湿式法としては、従来公知の方法、例えば、水平長網方式、傾斜ワイヤー型短網方式、円網方式、又は長網・円網コンビネーション方式により形成することができる。

【0075】次いで、この繊維ウエブを構成する繊維を固定して、不織布構造を有する繊維層を形成することができる。この繊維の固定は絡合及び／又は融着により実施することができる。前者の絡合する方法としては、水流などの流体流やニードルを作用させる方法があり、この方法によれば、繊維ウエブ中に分割性繊維を含んでいる場合であっても、分割性繊維を分割することにより極細繊維を発生させることができる。後者の融着する方法としては、繊維ウエブ構成繊維（例えば、極細繊維、分

割性繊維、高弾性太繊維、融着太繊維、中間繊維など)の融着成分を熱により融着させる方法があり、この方法であれば、繊維の分散が乱れないため、地合いが優れており、イオン性溶液が均一に分布することができるため、イオン透過性に優れた繊維層を形成することができる。

【0076】この流体流により絡合する場合の条件としては、繊維ウェブの地合いを大きく乱さない限り、特に限定されるものではないが、例えば、ノズル径0.05～0.3mm、ピッチ0.2～3mmで一列又は二列以上にノズルを配置したノズルプレートから、圧力1MPa～30MPaの流体流を噴出すれば良い。このような流体流は1回以上、繊維ウェブの片面又は両面に対して噴出する。なお、流体流で処理する際に、繊維ウェブを載置する支持体(例えば、ネット、多孔板など)の非開孔部が太いと、得られる繊維層も大きな孔を有するものとなり、イオン性溶液の均一分布が損われるばかりでなく、電気絶縁性も低下する傾向があるため、非開孔部の太さが0.25mm以下の支持体を使用するのが好ましい。

【0077】他方、繊維ウェブを融着させる場合には、無圧下で行なっても良いし、加圧下で行なっても良いし、或は無圧下で融着成分を溶融させた後に加圧(直ちに加圧するのが好ましい)しても良い。なお、加熱温度は、いずれの場合も、融着成分の軟化温度から融点よりも30℃高い温度までの範囲内で行なうのが好ましく、加圧する場合の圧力は、繊維層の空隙率が45～65%となり、少なくとも一方向(好ましくは長手方向)における引張り強さが20N/5cm幅となるように、適宜調節するのが好ましい。この「軟化温度」は、示差熱量計を用い、昇温速度10℃/分で室温から昇温して得られる融解吸熱曲線の開始点を与える温度をいう。

【0078】また、繊維層が薄いことによって、イオン透過性を高めることができるため、繊維層の厚さが必要以上に厚い場合には、一対のロール間を通過させるなどして、厚さを調節するのが好ましい。

【0079】本発明の繊維層における繊維の分散が均一であることを示す指標である、地合指数が0.15以下の繊維層、最大孔径が40μm以下である繊維層、或いは(最大孔径/平均流量孔径)比が2以下である繊維層は、極細繊維量を多くしたり、繊維層を構成する繊維としていずれもフィブリル化していない繊維を使用したり、繊維長が1～20mm程度の短い繊維を使用したり、湿式法により繊維ウェブを形成したり、融着のみによって繊維を固定(絡合処理を施さない)するなど、これらを併用することによって製造することができる。

【0080】本発明の空隙率が45～65%である繊維層は、極細繊維量を少なくしたり、使用する繊維量を少なくしたり、融着する際の圧力を調整するなど、これらを併用することによって製造することができる。

【0081】本発明の少なくとも一方向(好ましくは長手方向)における引張り強さが20N/5cm幅以上である繊維層は、繊維を巻き上げるネットの移動速度とスラリー流量とを調節して繊維の配向が一方向に近い状態としたり、融着の程度を高くしたり、繊維長を長くするなど、これらを併用することによって製造することができる。

【0082】本発明のニードル式耐貫通力が500gf以上のセパレータは、ヤング率の大きい高弾性太繊維を使用したり、高弾性太繊維量を多くしたり、高弾性太繊維を均一に分散させたり、融着太繊維によって強固に融着したり、融着太繊維を溶融させた後直ちに加圧して融着するなどの諸条件を調節することによって製造することができる。

【0083】本発明の繊維層を構成する繊維はイオン性溶液によって侵されることがないように、ポリオレフィン系繊維から実質的に構成されているのが好ましいため、イオン性溶液の保持性を向上させるために、繊維層を構成する繊維表面に酸素及び/又は硫黄含有官能基を導入するのが好ましい。このような官能基を導入する方法として、例えば、スルホン化処理、フッ素ガス処理、放電処理などを挙げることができる。なお、各繊維に対して酸素及び/又は硫黄含有官能基を導入した後に繊維層を形成しても良いし、繊維層を形成した後に酸素及び/又は硫黄含有官能基を導入しても良い。以下、繊維層に対して酸素及び/又は硫黄含有官能基を導入する場合について説明するが、繊維に対して酸素及び/又は硫黄含有官能基を導入する場合も同様にして、酸素及び/又は硫黄含有官能基を導入することができる。

【0084】スルホン化処理としては、特に限定するものではないが、例えば、発煙硫酸、硫酸、三酸化イオウ、クロロ硫酸、又は塩化スルフリルからなる溶液中に、前述のような繊維層を浸漬して、繊維層を構成する繊維にスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基を導入したり、一酸化硫黄ガス、二酸化硫黄ガス、或いは三酸化硫黄ガスなどの存在下で放電を作用させて、繊維層を構成する繊維にスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基を導入することができる。

【0085】フッ素ガス処理についても、特に限定するものではないが、例えば、不活性ガス(例えば、窒素ガス、アルゴンガスなど)で希釈したフッ素ガスと、酸素ガス、二酸化炭素ガス、及び二酸化硫黄ガスなどの中から選んだ、少なくとも1種類のガスとの混合ガスに繊維層をさらすことにより、繊維層を構成する繊維にスルホフルオライド基などを導入することができる。

【0086】放電処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、沿面放電処理、又は電子線処理などがある。これら放電処理の中でも、空気中の大気圧下で、それぞれが誘電体を担持し、この誘電体同士が対向するように配置した一対の電極間に、こ

れら両方の誘電体と接触するように繊維層を配置し、これら両電極間に交流電圧を印加して、繊維層の内部空隙で放電を発生させる方法であると、繊維層の外側だけではなく、繊維層の内部を構成する繊維表面にもカルボキシル基、カルボニル基、或いは水酸基などを導入することができる。したがって、繊維層の内部におけるイオン性溶液の保持性及びイオン透過性に優れており、キャパシタの寿命を長くすることができる。

【0087】以上のようにして製造した繊維層はそのままセパレータとして使用することができるが、このような繊維層に加えて微孔膜層を含んでいる場合には、次いで、熱ラミネート加工等により繊維層と微孔膜層とを一体化して、本発明のセパレータを製造することができる。

【0088】以下に、本発明のセパレータの実施例を記載するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0089】

【実施例】（実施例1）海島型複合繊維として、ポリレー乳酸（以下、「PLLA」と表記する）からなる海成分中に、ポリプロピレンからなる島成分が25個存在する、複合紡糸法により得た繊維（繊維：1.65 d t e x、切断繊維長：2mm、融点：172℃）を用意した。

【0090】次いで、この海島型複合繊維を、温度80℃、10mass%水酸化ナトリウム水溶液からなる浴中に30分間浸漬し、海島型複合繊維の海成分であるPLLAを抽出除去して、ポリプロピレン極細繊維（繊維径：2μm、平均繊維径：2μm、 $\rho/d$ ：0.083、融点：172℃、切断繊維長：2mm、平均繊維長：2mm、密度：0.91g/cm<sup>3</sup>、フィブリル化していない、延伸されている、繊維軸方向において直径が実質的に変化しない、繊維横断面形状：円形）を得た。

【0091】また、融着太繊維として、芯成分（非融着成分）がポリプロピレン（融点：168℃、密度：0.91g/cm<sup>3</sup>）からなり、鞘成分（融着成分）が高密度ポリエチレン（融点：135℃、密度：0.96g/cm<sup>3</sup>）からなる芯鞘型複合太繊維（繊維：0.8 d t e x、繊維径：10.5μm、平均繊維径：10.5μm、切断繊維長：5mm、芯成分と鞘成分との質量比率は1：1、フィブリル化していない、延伸されている）を用意した。

【0092】更に、高弾性太繊維として、高結晶性ポリプロピレンからなる太繊維（ヤング率：90cN/d t e x、繊維：1.3 d t e x、繊維径：13.5μm、平均繊維径：13.5μm、切断繊維長：10mm、平均繊維長：10mm、密度：0.91g/cm<sup>3</sup>、フィブリル化していない、延伸されている）を用意した。

【0093】次いで、前記ポリプロピレン極細繊維20

mass%と、芯鞘型複合太繊維50mass%と、ポリプロピレン高弾性太繊維30mass%とを混合し、分散させたスラリーから、湿式法（水平長網方式）により、繊維が均一に混在し、分散した繊維ウェブを形成した。

【0094】次いで、この繊維ウェブを温度135℃に設定された熱風循環式ドライヤー中に3分間放置して、繊維ウェブの乾燥、及び実質的に前記芯鞘型複合太繊維の鞘成分（高密度ポリエチレン）による熱融着により繊維同士を固定して、融着不織布を形成した。

【0095】次いで、この融着不織布にカレンダー処理を実施して、セパレータ基材を製造した。

【0096】次いで、このセパレータ基材を、フッ素ガス3vol%、酸素ガス5vol%、二酸化硫黄ガス5vol%、及び窒素ガス87vol%からなる混合ガスと、120秒間接触させることにより、繊維表面にスルホフルオライド基を導入して、本発明のセパレータ（面密度：40g/m<sup>2</sup>、厚さ：100μm）を製造した。なお、このセパレータを構成する太繊維の平均繊維径は極細繊維の平均繊維径の5.5倍であった。

【0097】（比較例1）径が0.2mmのオリフィスが0.7mmピッチで配置されたノズルピースを用意し、このノズルピースにポリプロピレン樹脂を供給するとともに、このノズルピースを温度260℃程度に加熱して、1つのオリフィスあたり、1分間に0.09g量吐出した。次いで、この吐出したポリプロピレン繊維に対して、温度270℃に加熱した空気を吹き付けて極細化した後、極細化ポリプロピレン繊維を目開き0.991mmのネットで捕集し、極細化ポリプロピレン繊維（フィブリル化していない、未延伸、繊維軸方向において直径が変化している、繊維横断面形状：円形）からなる繊維ウェブ（平均繊維径：3μm）を形成した。

【0098】次いで、この繊維ウェブを、目の開きが0.175mmの平織ネット上に載置した後、ノズルピッチが0.6mmでノズル径が0.13mmのノズルプレートから、圧力12MPaの水流を繊維ウェブの両面に対して、交互に2回づつ噴出して、繊維同士を絡合し、絡合メルトブロー不織布を形成した。

【0099】次いで、この絡合メルトブロー不織布にカレンダー処理を実施して、セパレータ基材を製造した。

【0100】次いで、このセパレータ基材をフッ素ガス3vol%、酸素ガス5vol%、二酸化硫黄ガス5vol%、及び窒素ガス87vol%からなる混合ガスに、120秒間接触させることにより、繊維表面にスルホフルオライド基を導入して、比較用セパレータ（面密度：40g/m<sup>2</sup>、厚さ：70μm）を製造した。

【0101】（比較例2）実施例1と同じ融着太繊維と高弾性太繊維とを50：50の質量比率で混合し、分散させたスラリーから、湿式法（水平長網方式）により繊維ウェブを形成したこと以外は、実施例1と全く同様の

手順で、繊維表面にスルホフルオライド基を導入した、比較用セパレータ（面密度：40 g/m<sup>2</sup>、厚さ：200 μm）を製造した。

【0102】（地合指数の測定）各セパレータの地合指数を次のようにして測定した。

（1）光源から被測定物（セパレータ）に対して光を照射し、照射された光のうち、被測定物の所定領域において反射された反射光を受光素子によって受光して輝度情報を取得した。

（2）被測定物の所定領域を画像サイズ3 mm角、6 mm角、12 mm角、24 mm角に等分割して、4つの分割パターンを取得した。

（3）得られた各分割パターン毎に等分割された各区画の輝度値を輝度情報に基づいて算出した。

（4）各区画の輝度値に基づいて、各分割パターン毎の

輝度平均（X）を算出した。

（5）各分割パターン毎の標準偏差（σ）を求めた。

（6）各分割パターン毎の変動係数（CV）を次の式により算出した。

$$\text{変動係数 (CV)} = (\sigma / X) \times 100$$

ここで、σは各分割パターン毎の標準偏差を示し、Xは各分割パターン毎の輝度平均を示す。

（7）各画像サイズの対数をX座標、当該画像サイズに対応する変動係数をY座標とした結果得られる座標群を、最小二乗法により一次直線に回帰させ、その傾きを算出し、この傾きの絶対値を地合指数とした。なお、地合指数は数字が小さいほど、繊維が均一に分散していることを意味する。この結果は表1に示す通りであった。

【0103】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
地合指数	0.08	0.11	0.20
最大孔径 (μm)	20.5	6.8	46.5
(最大孔径/平均流量孔径)比	1.7	1.6	2.3
空隙率 (%)	66.8	37.2	78.3
引張強さ (N/5 cm幅)	73	30	83
耐貫通力 (gf)	760	490	840
電気導電率 (S/cm)	$3.2 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-4}$	$4.6 \times 10^{-3}$
加圧保液率 (%)	10.9	11.0	6.5

【0104】（最大孔径の測定）各セパレータの最大孔径を、ポロメータ（コールター社製）を用いてバブルポイント法により測定した。この値は表1に示す通りであった。

【0105】（（最大孔径/平均流量孔径）比の測定）各セパレータの平均流量孔径を、ポロメータ（Polarometer、コールター（Coulter）社製）を用いてミーンフローポイント法により測定した。

【0106】次いで、前述のようにして得られた最大孔径値をもとに、（最大孔径/平均流量孔径）比を算出した。この結果は表1に示す通りであった。

【0107】（空隙率の測定）まず、各セパレータの面密度（W）及び厚さ（T）を測定した。

【0108】次いで、セパレータ構成繊維の樹脂の密度（d）を、各構成繊維の密度及び質量比率から算出した。

【0109】次いで、次の式から「空隙率（P）」を算出した。

$$\text{空隙率 (P)} = \{1 - W / (T \times d)\} \times 100$$

この結果は表1に示す通りであった。

【0110】（長手方向における引張り強さの測定）長手方向と直交する方向（幅方向）に長さ5 cmで、長手方向に長さ20 cmに裁断した、長方形の各セパレータを、引張り強さ試験機（オリエンテック製、テンシロ

ンUTM-III-100）のチャック間（チャック間距離：10 cm）に固定し、引張り速度300 mm/minで各セパレータを長手方向に引張り、各セパレータを破断するために要する力を測定し、この力を長手方向における引張り強さとした。この結果は表1に示す通りであった。

【0111】（ニードル式耐貫通力）円筒状貫通孔（内径：11 mm）を有する支持台の円筒状貫通孔を覆うように各セパレータを1枚載置し、更に各セパレータ上に、円筒状貫通孔（内径：11 mm）を有する固定材を、固定材の中心が前記支持台の円筒状貫通孔の中心と一致するように載置して各セパレータを固定した後、このセパレータに対して、ハンディー圧縮試験機（カトーテック製、KES-G5）に取り付けられたニードル（先端部における曲率半径：0.5 mm、直径：1 mm、治具からの突出長さ：2 cm）を、0.01 cm/sの速度で垂直に突き刺し、ニードルが突き抜けるのに要する力を測定し、この力をニードル式耐貫通力とした。この結果は表1に示す通りであった。

【0112】（電気導電率の測定）電気導電率測定用テストセルの中に設置された、直径20 mmの白金製円形電極間に、各セパレータを1枚づつ挟み、30重量%（20℃）の希硫酸電解液を前記テストセル内に満たした後、0.56 MPaの圧力を電極間に加え、各セパレ

ータの厚さ方向における電気導電率を、交流インピーダンス法に基づいて測定し、イオン透過性を示す値として評価した。この電気導電率が $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上のセパレータが実用上適している。この結果は表1に示す通りであった。

【0113】(加圧保液率の測定) 直径30mmに裁断した各セパレータを、それぞれ温度が20℃で、相対湿度が65%の環境下で、水分平衡に至らせた後、質量( $M_0$ )を測定した。

【0114】次に、各セパレータ中の空気を希硫酸溶液で置換するように、30重量%(20℃)の希硫酸溶液中に1時間浸漬して、希硫酸溶液を保持させた。

【0115】次に、各セパレータを上下3枚づつのろ紙(直径:30mm)で挟み、加圧ポンプにより、5.7 MPaの圧力を30秒間作用させた後、各セパレータの質量( $M_1$ )を測定した。

【0116】次いで、次の式により加圧保液率を求めた。なお、この測定は各セパレータの4箇所について行い、その平均を加圧保液率とした。この結果は表1に示す通りであった。

加圧保液率(%) =  $\{(M_1 - M_0) / M_0\} \times 100$

【0117】表1から明らかであるように、本発明のセパレータは電気導電率が高いイオン透過性に優れるものであり、加圧保液率が高い電解液の保持性に優れる、キ

ャパシタの寿命を長くすることができるものであった。これは、本発明のセパレータが極細繊維と太繊維とを含む繊維層を備えており、しかも繊維が均一に分散しており、イオン性溶液を均一に保持できる結果であると予測された。

【0118】これに対して、比較例1のセパレータは極細繊維のみから構成されており、空隙率が小さいうちに、圧力によって容易に変形して、更に緻密な構造となりやすいためか、電気導電率が低いイオン透過性の悪いものであった。また、比較例2のセパレータは太繊維のみから構成されており、空隙率は大いものの、イオン性溶液の保持に関与できる繊維表面積が小さいためか、加圧保液率が低く、イオン性溶液の保持性の悪いものであった。

【0119】

【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタ用セパレータは、高い圧力を加えたとしても、太繊維の存在によってセパレータの破断を防止することができ、しかも高い圧力を印加しても、太繊維の存在によってある程度の空隙を確保することができると共に、極細繊維を含んでいることによって、イオン性溶液の保持性に優れているため、イオン透過性に優れ、寿命の長いキャパシタを製造することのできるセパレータである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
D 2 1 H	13/00	D 0 1 F	8/14 Z
	13/14	H 0 1 G	9/00 3 0 1 C
	15/10	D 0 6 M	9/04
// D 0 1 F	8/06		7/02 A
	8/14		

Fターム(参考) 4L031 AA14 AA18 AB10 AB11 AB34  
AB36 BA11 BA17 CA01 CA02  
DA21  
4L041 AA07 BA02 BA04 BA05 BA16  
BA24 BC20 BD12 BD20 CA05  
CA36 CA38 DD01 DD05 DD11  
4L047 AA14 AA21 AA27 AA28 AB08  
AB10 BA09 BB01 BB09 CB01  
CB08 CC12  
4L055 AF16 AF17 AF44 AF46 AF47  
BE11 BE20 EA01 EA16 FA13  
FA15 FA30 GA01 GA31 GA50